

• 研究论文 •

吡唑啉衍生物有机电致发光器件中激基复合物的发射

朱文清^{*a} 郑新友^b 蒋雪茵^a 张志林^a 许少鸿^a 张宝文^c^(a) 上海大学嘉定校区材料系 上海 201800)^(b) 中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)^(c) 中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘要 以两种吡唑啉衍生物为空穴传输材料(HTM)和 BBOT 为电子传输材料组成双层器件, 获得了相对于组成材料的荧光光谱红移和宽化的电致发光. 双层器件和 HTM:BBOT 等摩尔混蒸薄膜的光致发光及电致发光测量表明, 该谱带来自 HTM/BBOT 界面激基复合物的发射, 根据器件的能级图, 激基复合物的类型为 BBOT 的激发态 BBOT^{*}与基态的 HTM 相互作用的复合物. 用 HTM:BBOT 混合发光层增加器件中激基复合物的形成界面, 提高了器件的发射性能.

关键词 电致发光; 激基复合物; 混合发光层; 颜色调节

Exciplex Emissions from Organic Electroluminescent Devices
Containing Pyrazoline DerivatesZHU, Wen-Qing^{*a} ZHENG, Xin-You^b JIANG, Xue-Yin^aZHANG, Zhi-Lin^a XU, Shao-Hong^a ZHANG, Bao-Wen^c^(a) Department of Materials, Shanghai University, Jiading Campus, Shanghai 201800)^(b) Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)^(c) Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract The bilayer organic electroluminescent diodes using two novel pyrazoline derivatives as hole transporting materials (HTM) and BBOT [2,5-bis(5-*tert*-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene] as electron transporting material have been constructed, in which the electroluminescent spectra were red-shifted and broadened relative to the fluorescent spectra of constituent materials. Formation of exciplexes at the interfaces of the pyrazoline derivatives and BBOT layers were determined by photoluminescence spectral studies on the HTM/BBOT bilayers and HTM:BBOT mixed evaporated films as well as electroluminescence measurements. The type of exciplexes formed by the interaction between the excited state of BBOT (BBOT^{*}) and ground state of the HTM were confirmed in light of the energy level diagram of these bilayer devices. The maximum luminance and efficiency of the HTM:BBOT mixed emissive layer devices in which the interface of exciplex formation was enlarged, have been improved by about a factor of 2 in comparing with the corresponding bilayer devices.

Keywords electroluminescence; exciplex; mixed emissive layer; color tuning

有机电致发光器件具有低压直流驱动、发光效率高、主动发光和色彩丰富等独特的优点, 备受人们关注,

成为当前颇具潜力的新型平板显示器件. 在典型的器件中, 电致发光(EL)来自于电子和空穴复合而形成的单分

* E-mail: wqzhu@mailshu.edu.cn; Tel: 021-69982587.

Received December 28, 2004; revised and accepted March 4, 2005.

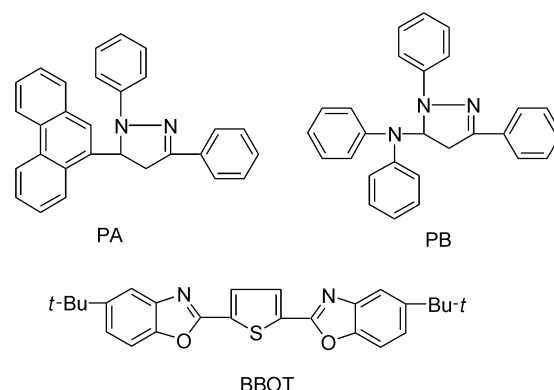
国家自然科学基金重点基金(No. 90201034)、上海市光科技专项基金(No. 012261055)、上海市教委自然科学基金(No. 03AK26)和上海市教委材料学重点学科资助项目.

子激发态或导电聚合物的局域激发态, 这类复合过程属双分子动力学, 可用体控制的双分子复合来表示^[1]. 通常这类复合的发射能量与发光材料(包括发光基质和掺杂剂)能隙相同, EL 光谱与对应材料的光致发光(PL)相一致. 此外, 在分层的器件或混合物器件中, 发光材料与电荷传输材料之间可能形成激基复合物^[2~7], 激基复合物的峰值能量取决于电子给体(D)的氧化势与电子受体(A)的还原势之差, 发射颜色不同于组成器件材料的荧光光谱^[3,4]. 所以, 选择合适能级的材料, 激基复合物的发射可以调节器件的发光颜色, 还可在简单的单层或双层器件中获得白光发射^[6,7], 简化器件结构和制备工艺. 从发光颜色的调节和发光过程的激发态形成角度, 激基复合物的研究不仅具有应用价值而且具有科学意义. BBOT [2,5-二(5-叔丁基-2-苯基噁唑基)噻吩]是一种具有电子传输特性的蓝色荧光染料, 可以获得蓝光发射^[8], 也可能与小分子材料^[8,9]和聚合物^[10]之间形成激基复合物. 吡啶啉衍生物是一类很好的空穴传输材料^[11], 在有机 EL 器件中可作为基质或掺杂剂而发蓝光^[12,13]. 本文以两种新的吡啶啉衍生物与 BBOT 组成简单的双层器件, 观察到激基复合物的发射, 研究了激基复合物的类型和发射特性, 并采用混合发光层提高了激基复合物器件的性能.

1 实验

实验中所用的吡啶啉衍生物 PA [1,3-二苯基-5-(9'-菲基)-2-吡啶啉] 和 PB [1,3-二苯基-5-(*N,N'*-二苯基胺基)-2-吡啶啉] 作为空穴传输材料(HTM), BBOT 作为电子传输材料, 它们组成结构分别为 ITO/HTM(50 nm)/BBOT(50 nm)/Al 的双层器件和 ITO/HTM(30 nm)/HTM:BBOT(40 nm)/BBOT(30 nm)/Al 的混合发光层器件, 其中, HTM:BBOT=1:1(摩尔比). 所用有机材料结构式示于图式 1. 吡啶啉衍生物和 BBOT 的能级由电化学方法结合吸收光谱的吸收边的方法确定^[14]. 器件的制备过程为: 用 METTLER AE2400 电子天平称量等摩尔的 HTM 和 BBOT 材料共溶于二氯乙烷中, 经超声 5 min 待有机材料充分溶解后, 在红外灯下加热干燥 30 min, 混合物冷却后取出置于蒸发室内的钼舟中待用. ITO(~100 Ω/\square)玻璃衬底经清洗剂擦洗后用丙酮、无水乙醇等有机溶剂和去离子水超声清洗多次, 烘干, 经表面放电处理后即置于钟罩内抽真空. 有机材料在 1×10^{-3} Pa 真空下连续蒸发制备而成, 蒸发速率 0.2~0.4 nm/s, 金属 Al 电极蒸发速率约 1 nm/s. 蒸发速率和厚度用石英振荡膜厚测试仪监控. 器件有效发光面积为 5 mm×5 mm. 薄膜的光致发光光谱用日立 850 荧光分

光光度计测量, 器件的电致发光(EL)光谱、亮度及 CIE 色坐标用 PR650 光谱扫描色度计测量. 所有测量均在室温和大气的下进行.



图式 1 所用材料分子结构

Scheme 1 Molecular structures of organic materials studied

2 结果与讨论

图 1 为吡啶啉衍生物 PA, PB 和 BBOT 蒸发薄膜的 PL 光谱. PA 和 PB 的荧光峰分别位于 459 和 460 nm 处, 而 BBOT 的激发(EX)波长为 360 nm, 监控波长为 450 nm, 荧光发射(EM)峰位于 456 nm 处, 伴有 420 和 478 nm 两个肩峰, 所以它们都是具有蓝色荧光的材料. 它们组成 ITO/HTM/BBOT/Al 双层器件(BI)时的 EL 光谱如图 2 中所示. 两个器件的 EL 光谱明显不同于组成材料的荧光光谱, EL 光谱相对于组成材料的荧光光谱发生了红移和宽化, 峰值分别为 524 (PA/BBOT)和 540 nm (PB/BBOT), 在 452 nm 处有一肩峰. 随着电流密度的增加, 肩峰的发射逐渐增强, CIE 色坐标(*x*, *y*)略有变化. 在电流密度为 20 mA/cm² 时, EL 光谱的色坐标分别为 *x*=0.329, *y*=0.488 (PA/BBOT) 和 *x*=0.340, *y*=0.484 (PB/BBOT), 呈现黄绿色的发光.

由于双层器件的 EL 光谱不同于组成材料的荧光光谱, 为了确定 EL 发射的起源, 我们测量了 HTM (PA, PB)/BBOT 双层器件的 PL 光谱, 如图 3 所示, 图中激发波长为 360 nm. PL 激发光谱(PLE)的特征能够表示出任何新的基态跃迁的出现^[2]. 对照图 1 中 BBOT 的 PL 光谱的激发和发射光谱, HTM/BBOT 的 PL 光谱对应于 BBOT 的 PL 光谱, PL 发射光谱不同于对应器件的 EL 光谱. 为此, 又测量了 HTM:BBOT 等摩尔混合蒸发薄膜的 PL 光谱, 其结果也示于图 3 中. HTM(PA, PB):BBOT 混蒸膜(MIX)的 PLE 与 BBOT 的 PLE 相对应, 其发射光谱与 HTM/BBOT 双层器件的 PL 发射光谱不同, 而和对应的器件的 EL 光谱相一致. HTM/BBOT 双层器件和 HTM:BBOT 混蒸膜的激发光谱与 BBOT 的相一

致, 由此说明 PA 和 PB 与 BBOT 的组合并没有产生新的物种^[2,3]. 从以上 PL 的结果可以断定在 HTM/BBOT 双层器件中的发射源于激基复合物.

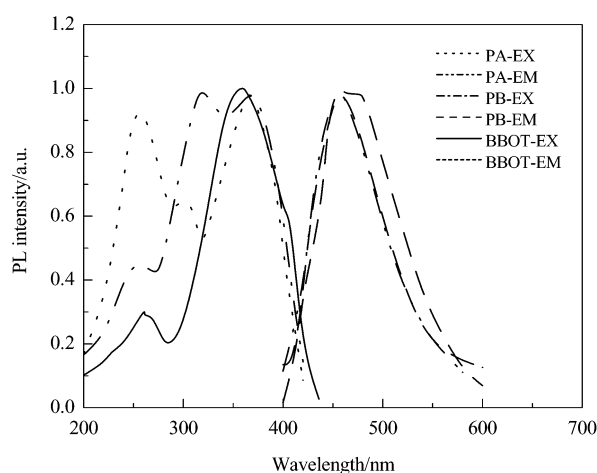


图 1 PA, PB 和 BBOT 蒸发薄膜的光致发光
Figure 1 PL of PA, PB and BBOT evaporated films

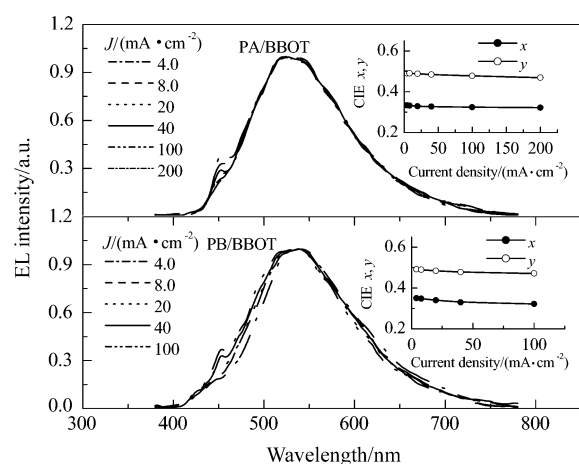


图 2 HTM/BBOT 双层器件的电致发光随电流的变化
Figure 2 Changes of electroluminescence of HTM/BBOT bilayer devices with current densities

HTM:BBOT 混蒸膜的 PL 发射光谱和 HTM/BBOT 双层器件的 EL 光谱相对应, 表明在光学激发和电学激发下的发射均来自激基复合物. 而 HTM/BBOT 双层器

件和 HTM:BBOT 混蒸膜的 PL 发射光谱的明显不同, 表明激基复合物仅形成于两种不同传输特性材料的界面^[2-4]. 因为 PL 是体激发, 所以双层器件的 PL 发射光谱以 BBOT 光谱为主, 激基复合物的贡献很小. 在 HTM:BBOT 混蒸膜中扩大了激基复合物形成的界面, 故 PL 发射光谱以激基复合物的发射为主并与对应的 EL 光谱相一致.

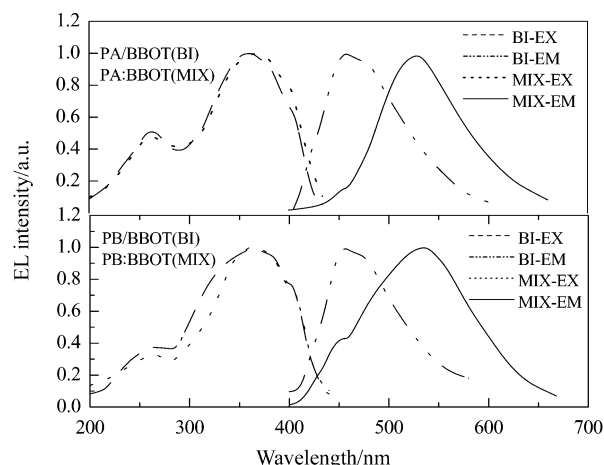


图 3 HTM/BBOT 双层器件和 HTM:BBOT 等摩尔混蒸膜的
光致发光
Figure 3 PL of HTM/BBOT bilayer devices and HTM:BBOT equimolar evaporated films

运用图 4 中 HTM/BBOT 双层器件的能级图, 可以确定激基复合物的形成类型和发射特性. 电化学和吸收光谱方法的测量结果列于表 1 中, PA 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 5.50 和 2.52 eV, PB 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 5.46 和 2.48 eV, 而 BBOT 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 5.9 和 3.0 eV. 相对于 PA 分子而言, PB 分子中在 5-位处引入了推电子基团 NPh₂, 使化合物失电子能力增强, 氧化电位降低, HOMO 能级略有升高^[11]. 结合 HTM/BBOT 双层器件的能级图和表 1 可以看到, 在 HTM/BBOT 界面, 对于 PA 和 PB 这两种材料, 空穴从 HTM 注入到 BBOT 所面临的势垒 ΔE_h 小于电子从 BBOT 注入到 HTM 所面临的势垒 ΔE_e , 空穴从 HTM 中注入到 BBOT 中比电子从 BBOT

表 1 吡唑啉衍生物的电化学氧化势(E_{ox} , 饱和甘汞电极)、能隙(E_g)、能级(HOMO, LUMO)、激基复合物发射的峰值能量($h\nu_{exm}$)和在 HTM/BBOT 界面的能量势垒(电子势垒 ΔE_e 和空穴势垒 ΔE_h)

Table 1 Electrochemical oxidation potentials (E_{ox} vs. SCE), energy gaps (E_g), energy levels of pyrazoline derivatives (HOMO and LUMO), peak energy of exciplex emissions ($h\nu_{exm}$) and energy offsets at HTM/BBOT interfaces (ΔE_e for electron and ΔE_h for hole)

Material	E_{ox}/eV	HOMO/eV	E_g/eV	LUMO/eV	$h\nu_{exm}/\text{eV}$	$\Delta E_e/\text{eV}$	$\Delta E_h/\text{eV}$
PA	0.76	5.50	2.98	2.52	2.37	0.48	0.40
PB	0.72	5.46	2.98	2.48	2.30	0.52	0.44

中注入到 HTM 中要容易得多. 因此, 电子和空穴在 BBOT 中形成激发态的 BBOT(BBOT*), 直接复合形成 BBOT 的单体发射. 由此说明 EL 光谱中约 452 nm 处的肩峰发射来自于 BBOT 的发射. 同时, 在 HTM/BBOT 界面处激发态的 BBOT* 与基态的 HTM 形成 (BBOT*HTM) 类型的激基复合物. 这个结果与双层器件和混蒸膜的 PLE 均对应于 BBOT 的 PLE 是一致的. 随着外界偏置的增强, 注入到 BBOT 中的电子和空穴数目增加, BBOT 的激发态不仅在 HTM/BBOT 的界面处形成, 而且在 BBOT 的体内形成, 而激基复合物仅在 HTM/BBOT 的界面处形成. 因此, 随着电流密度的增大, 相对于激基复合物的发射, EL 光谱中源于 BBOT 的发射增强.

电场作用下的 EL 发射过程可表示为:

$\text{BBOT} + (\text{e-h}) \rightarrow \text{BBOT}^*$ (单体激发态)

$\text{BBOT}^* \rightarrow \text{BBOT} + h\nu_s$ (单体荧光)

$\text{BBOT}^* + \text{HTM} \rightarrow (\text{BBOT}^*\text{HTM})$ (激基复合物)

$(\text{BBOT}^*\text{HTM}) \rightarrow \text{BBOT} + \text{HTM} + h\nu_{\text{ex}}$ (激基复合物荧光)

其中, (e-h) 表示电子-空穴复合形成的激子, $h\nu_s$ 表示 BBOT 的单体发射, $h\nu_{\text{ex}}$ 表示激基复合物的发射.

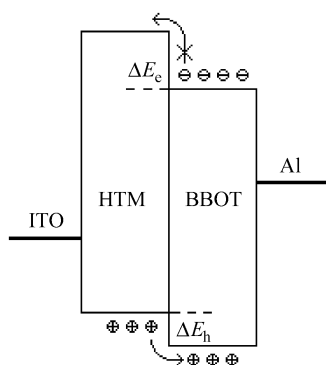


图 4 HTM/BBOT 双层器件的能级图

Figure 4 Energy level diagram of HTM/BBOT bilayer devices

图 5 为 ITO/HTM/BBOT/Al 双层器件和 ITO/HTM/HTM : BBOT/BBOT/Al 的混合发光层器件的亮度-电流-电压特性. 双层器件的电压较高, 亮度较低, 这是由于激基复合物仅在 HTM/BBOT 界面处形成. 我们尝试用 HTM : BBOT 等摩尔混合层作为发光层, 构成混合发光层器件. 与 HTM/BBOT 双层器件对应, 在该混合发光层器件中, PA 或 PB 和 BBOT 仍分别作为空穴传输材料和电子传输材料, 双层器件和混合发光层器件的总厚度、电极材料和载流子注入界面是相同的. 双层器件和混合发光层器件的最高亮度 (B_{max}) 和电流效率 (η_{cmax}) 特性示于表 2 中. 混合发光层器件的 EL 光谱与对应的双

层器件相似, 但驱动电压降低, 亮度增加, 最高亮度和效率是对应双层器件 2 倍多. 这是由于混合发光层器件增大了 HTM 与 BBOT 的接触面积, 增加了激基复合物的形成几率, 因而增强了激基复合物的发射. 另外, 混合发光层也可能改善了两种不同载流子在混合层中的传输特性.

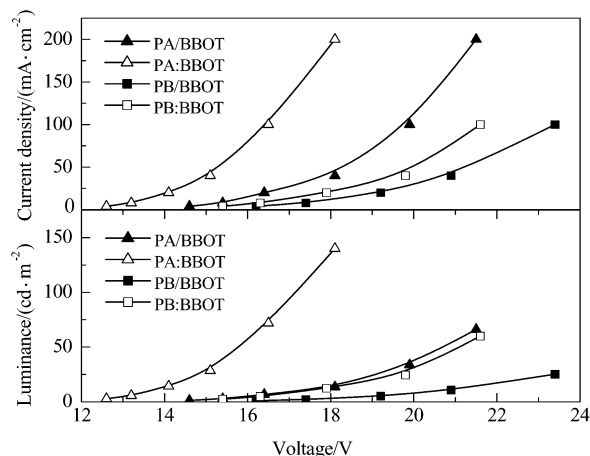


图 5 HTM/BBOT 双层器件和 HTM : BBOT 混合发光层器件的亮度-电流-电压特性

Figure 5 Luminance-current-voltage characteristics of HTM/BBOT bilayer devices and HTM : BBOT mixed emissive layer devices

表 2 ITO/HTM/BBOT/Al 双层器件和 ITO/HTM/HTM : BBOT/BBOT/Al 的混合发光层器件最高亮度和电流效率

Table 2 The maximum luminance and current efficiencies of ITO/HTM/BBOT/Al bilayer devices and ITO/HTM/HTM : BBOT/BBOT/Al mixed emissive layer devices

Device	PA/BBOT	PA : BBOT	PB/BBOT	PB : BBOT
$B_{\text{max}}/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	66.1	140	25.2	60
$\eta_{\text{cmax}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$	0.034	0.072	0.027	0.062

3 结论

在两种具有蓝色荧光的吡啶啉衍生物作为空穴传输材料 (HTM) 与 BBOT 组成的简单双层器件中, 观察到了来自激基复合物和 BBOT 单体的 EL 发射. EL 发射中以激基复合物为主, 呈现黄绿色的发光, 调节了器件的发光颜色. 在双层器件 HTM/BBOT 中激基复合物仅在 HTM/BBOT 的界面形成, 其类型为 BBOT 的激发态与 HTM 的基态相互作用的复合物. 通过采用混合层作为发光层, 降低了电压, 增强了激基复合物的发射, 器件的最高亮度和效率提高了 1 倍多.

References

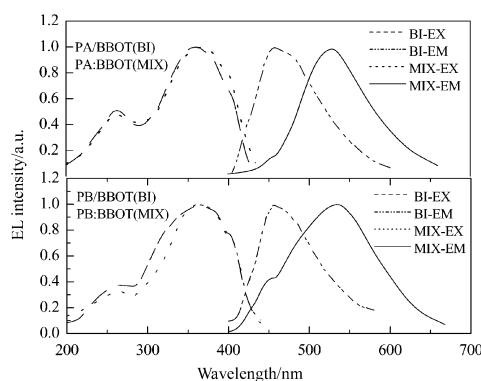
- 1 Kalinowski, J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1996**, 2780,

- 293.
- 2 Gebler, D. D.; Wang, Y.-Z.; Blatchford, J. W.; Jessen, S. W.; Fu, D. K.; Swager, T. M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. G. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1644.
- 3 Ogawa, H.; Okuda, R.; Shirota, Y. *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 599.
- 4 Wang, J.-F.; Kawabe, Y.; Shaheen, S. E.; Morrel, M. E.; Jabbour, G. E.; Lee, A. P.; Anderson, J.; Aemstrong, N. R.; Kippelen, B.; Mash, E. A.; Peyghambarian, N. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 230.
- 5 Cocchi, M.; Virgili, D.; Giro, G.; Fattori, V.; Di Marco, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2401.
- 6 Chao, C.-I.; Chen, S.-A. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 426.
- 7 Thompson, J.; Blyth, R. I. R.; Mazzeo, M.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 560.
- 8 Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799.
- 9 Tian, W.-J.; Wu, F.; Zhang, L.-Q.; Zhang, B.-W.; Cao, Y. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1725.
- 10 Kido, J.; Shionoya, H.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2281.
- 11 Wu, F.; Tian, W.-J.; Fan, Y.-G.; Zhang, L.-Q.; Zhang, B.-W.; Cao, Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 1851 (in Chinese).
(吴芳, 田文晶, 樊玉国, 张联齐, 张宝文, 曹怡, 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 1851.)
- 12 Zhang, X.-H.; Wu, S.-K.; Gao, Z.-Q.; Li, Z.-S.; Li, S.-T. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 293 (in Chinese).
(张晓宏, 吴世康, 高志强, 李振声, 李述汤, 化学学报, **2000**, *58*, 293.)
- 13 Zhang, X.-H.; Jiang, Y.-C.; Wu, S.-K.; Gao, Z.-Q.; Li, Z.-S.; Li, S.-T. *Photograph. Sci. Photochem.* **2000**, *18*, 160 (in Chinese).
(张晓宏, 姜永才, 吴世康, 高志强, 李振声, 李述汤, 感光科学与光化学, **2000**, *18*, 160.)
- 14 Ding, B.-D.; Zhang, J.-M.; Zhu, W.-Q.; Zheng, X.-Y.; Wu, Y.-Z.; Jiang, X.-Y.; Zhang, Z.-L.; Xu, S.-H. *Chin. J. Lumin.* **2003**, *24*, 606 (in Chinese).
(丁邦东, 张积梅, 朱文清, 郑新友, 吴有智, 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿, 发光学报, **2003**, *24*, 606.)

(A0412283 SHEN, H.; LING, J.)

Exciplex Emissions from Organic Electroluminescent Devices Containing Pyrazoline Derivates

ZHU, Wen-Qing*; ZHENG, Xin-You;
JIANG, Xue-Yin; ZHANG, Zhi-Lin; XU,
Shao-Hong; ZHANG, Bao-Wen
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(13), 1182

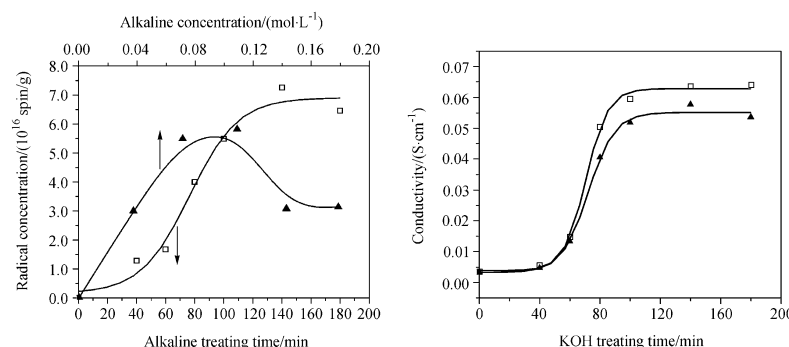


PL emissions of HTM : BBOT equimolar mixed (MIX) evaporated films, which are apparently different from that of BBOT film and of HTM/BBOT bilayer (BI) devices, are in agreement with the EL from the corresponding BI devices. The difference between the PL emissions of BI devices and MIX evaporated films can be attributed to the bulk excitation properties of UV light and the exciplex formation only at the

interface between pyrazoline derivatives and BBOT layers.

Effect of Alkaline Treatment of PVDF Membranes on Preparation of Proton Exchange Membranes with High Conductivity

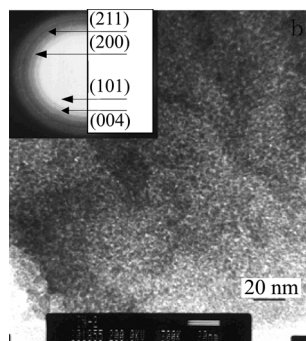
SHEN, Juan; QIU, Xin-Ping*; LI, Yong;
ZHU, Wen-Tao; CHEN, Li-Quan
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(13), 1187



Free radicals were observed in the membranes from the ESR spectra, the concentrations of which were calculated to be of 10^{16} spin/g order of magnitude and changed with the treating time and alkaline concentration. The structure modification of the alkaline treated PVDF membrane played an important role in increasing the conductivity of PVDF-g-PSSA membrane to a high value of 6.40×10^{-2} S/cm.

Encapsulation and Photocatalysis of Nanosized Supramolecular Materials of $\text{TiO}_2/\text{Eu-MCM}$

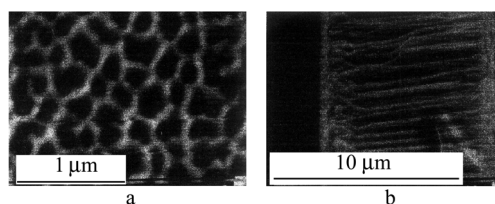
YIN, Wei*; ZHANG, Xiu-Lian; ZHANG,
Mai-Sheng
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(13), 1193



The nanosized supramolecular materials of $\text{TiO}_2/\text{Eu-MCM}$ were prepared by the method of supramolecular encapsulation with TiO_2 (anatase) as the guest encapsulated in the channels of the host Eu-MCM. The $\text{TiO}_2/\text{Eu-MCM}$ possessed the typical fluorescent spectra of Eu^{3+} ion. The photocatalytic oxidation of the phenol aqueous solutions with very weak UV light over the nanosized $\text{TiO}_2/\text{Eu-MCM}$ were investigated. The specific photocatalytic reactivities of the $\text{TiO}_2/\text{Eu-MCM}$ with 16~53 wt% TiO_2 were much higher than that of the pure powder of TiO_2 and the Eu-MCM. The nanosized composite of 29% $\text{TiO}_2/\text{Eu-MCM}$ which possessed the specific area of $204 \text{ m}^2/\text{g}$, the porosity of $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$, and the aperture of 4.7 nm, had the highest photocatalytic reactivity (68%) and the excellent selectivity of oxidation (85%).

A Photoelectrochemical Study of Porous Alumina Membrane Functionalized with TiO_2 Particles

HAO, Yan-Zhong*; CAI, Sheng-Min
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(13), 1201



The porous alumina membrane was made by anodizing pure Al in 0.4 mol/L H_3PO_4 solution. The anatase TiO_2 particles were prepared by hydrolyzing titanium isopropylate with water vapour in the pores of alumina membrane, thus the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite membrane was fabricated and characterized with SEM and XRD. The photoelectro-chemical study showed that the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite membrane was photoactive.